



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO

CAMPUS BAIXADA SANTISTA

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MAR

**AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS SODA E CARBONATO PARA A PRODUÇÃO
DE BICARBONATO DE SÓDIO UTILIZANDO CO₂ EMITIDO PELAS USINAS
SUCROALCOOLEIRAS**

Agnes Frederico Barbosa

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Komesu

SANTOS

2019

AGNES FREDERICO BARBOSA

Agnes F. Barbosa

AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS SODA E CARBONATO PARA A PRODUÇÃO
DE BICARBONATO DE SÓDIO UTILIZANDO CO₂ EMITIDO PELAS USINAS
SUCROALCOOLEIRAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
São Paulo como requisito básico para
Conclusão do Curso Bacharelado
Interdisciplinar em Ciência e
Tecnologia do Mar

Andrea Komesu

Orientadora: Profa. Dra. Andrea Komesu

SANTOS

2019

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B238a Barbosa, Agnes Frederico.
AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS SODA E CARBONATO PARA A
PRODUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO UTILIZANDO CO₂
EMITIDO PELAS USINAS SUCROALCOOLEIRAS. / Agnes
Frederico Barbosa; Orientadora Andrea Komesu. --
Santos, 2019.
23 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciências e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2019.

1. captura de CO₂. 2. produção de bicarbonato de
sódio. 3. processos químicos. 4. método soda. 5.
método carbonato. I. Komesu, Andrea , Orient. II.
Título.

CDD 551.46

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Andrea Komesu que me auxiliou desde o primeiro momento que surgiram dificuldades, me incentivando e me apoiando.

Quero agradecer também aos meus amigos companheiros de estudo, que, assim como eu, dedicaram tempo e esforço nas obrigações do curso e das matérias.

Agradeço também o apoio dos meus familiares, meus pais, meus avós e meu tio.

RESUMO

A captura e armazenamento de dióxido de carbono é um processo muito abordado em pesquisas na área de processos químicos e já é utilizado em muitas indústrias do mundo todo. As usinas sucroalcooleiras, muito presentes no Brasil, representam uma porcentagem enorme na qualificação da atividade econômica brasileira e é de grande importância, representando 17.5 % da matriz energética brasileira. Neste trabalho, foi proposto a utilização do CO_2 liberado pelas dornas de fermentação dessas usinas para a produção de bicarbonato de sódio, um produto em que seu uso abrange indústrias químicas e alimentícias. Os métodos de produção que foram analisados se diferenciam pelo uso de diferentes reagentes, “método soda” que utiliza NaOH e “método carbonato”, que utiliza Na_2CO_3 . O uso de diferentes reagentes influencia na eficiência, custo e pureza do bicarbonato de sódio. Dessa forma, este trabalho contribuiu com um estudo de avaliação desses processos, baseada nos custos de operação e eficiência dos processos. Os resultados obtidos, cálculos dos balanços de massa e fluxogramas para os dois processos, mostraram valores consideráveis para uma planta de projeto piloto.

Palavras-chave: captura de CO_2 ; bicarbonato de sódio; produção de bicarbonato de sódio; processos químicos; “método soda”; “método carbonato”.

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir da soda.....	9
Figura 2: Fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir do carbonato.....	14

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resultados dos cálculos do balanço de massa para o método soda.....	13
Tabela 2: Resultados dos cálculos do balanço de massa para o método carbonato.....	16

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4. METODOLOGIA.....	8
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	9
5.1 Cálculo da produção de bicarbonato de sódio por batelada pelo "método soda".....	9
5.2 Cálculo da produção de bicarbonato de sódio por batelada pelo "método carbonato".....	14
6. CONCLUSÃO.....	16
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17

1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global, fenômeno muito ligado a discussões de pesquisadores sobre a realidade climática em que vivemos, se tornou um agravante devido à constante emissão de grandes quantidades de gases de efeito estufa pelo uso exagerado de combustíveis fósseis. Com a demanda existente, os chamados protocolos e metas de redução de emissões de gases provocadores de efeito estufa que são acordados entre diversos países, há uma tendência que cresce a cada dia de substituição de fontes de energia, tornando os biocombustíveis e química de produtos de fontes renováveis opções interessantes (Tu *et al*, 2018).

O Brasil é líder na produção mundial de cana-de-açúcar, com mais de 9 milhões de hectares plantados, com uma produção total de mais de 620 milhões de toneladas de cana, o que classifica o país no topo em razão de tecnologia na produção de etanol. Dados recentes mostram uma produção total, somente na região Centro-Sul, de mais de 25 milhões de m³ de etanol (MAPA, 2018). Considerando a estequiometria da reação de produção de etanol e sabendo-se que há uma produção de 27 bilhões de litros de etanol ao ano (MAPA, 2017), ocorre emissão de cerca de 21 milhões de toneladas de gás carbônico para a atmosfera, que saem das dornas de fermentação do complexo industrial, contribuindo de maneira direta para o efeito estufa em escala global.

O uso do gás carbônico residual de processos industriais, tanto pela captura e armazenamento (CCS - *Carbon Capture and Storage*) quanto pelo direcionamento da corrente composta pelo gás para um reator sendo matéria-prima em outro processo industrial, pode ter um papel significativo na diminuição das emissões de CO₂ para a atmosfera. Além da incontestável vantagem ambiental, deve-se ressaltar as vantagens econômicas que existem se considerarmos o uso do tal na produção de bicarbonato de sódio (Alves, 2008). O preço de mercado do bicarbonato é função das especificações técnicas do produto, variando de R\$1,00 a R\$10,00 por kg (Cunha *et al.*, 2009).

O bicarbonato de sódio, considerado um produto ecologicamente correto, sendo produzido seguindo um modelo econômico e social sustentável e não prejudicial ao meio ambiente, tem inúmeras aplicações. Ele é usado para limpeza de superfícies, para neutralização de ácidos em gases de escape de muitas indústrias, como aditivos alimentares, em rações para animais, em espumas de plástico, no tratamento de água mole, e em pó de extintores de incêndio (Goharrizi e Abolpour, 2012). Sobre as empresas

produtoras de bicarbonato de sódio se destacam a RAUDI no estado do Paraná, a QGN na Bahia e o IPC na Bahia e em São Paulo. Suas capacidades instaladas somam um total de 154.000 toneladas anuais (Cunha et al., 2009).

O processo Solvay é utilizado com o intuito de captura de carbono. Nesse processo, ocorre a reação do dióxido de carbono, produzido pela combustão de carvão, por exemplo, para formar carbonatos sólidos (como bicarbonato de sódio) que poderiam ser permanentemente armazenados, ajudando a evitar que continuamente ocorra emissão de gás carbônico na atmosfera (Lackner, 2002; Huijgen e Comans, 2003).

De acordo com a literatura (Veiga, 2000; Poiani *et al.*, 2005; Maharloo *et al.*, 2017; Bonaventura *et al.*, 2017), há vários métodos para a produção do bicarbonato de sódio. Neste estudo será analisado dois processos: o “método soda”, que utiliza soda cáustica como reagente e o “método carbonato”, que utiliza o carbonato de sódio como reagente.

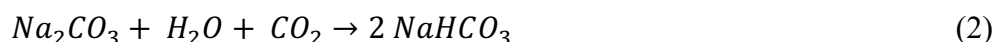
No método soda, o gás carbônico entra em um reator batelada tipo “back-mix”, isto é, o escoamento do fluido ocorre de forma ordenada, sem mistura de nenhum elemento de volume em seu interior, de forma contracorrente com uma mistura de soda cáustica (NaOH). O produto formado é direcionado a uma centrífuga, depois encaminhado a um secador e por último a um ciclone para separação dos finos. Na sua finalização, ele é armazenado em silos e ensacado. Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de se obter cristais de bicarbonato com grau de pureza variado, dependendo da qualidade da soda cáustica utilizada (Cunha et al., 2009).

Pensando na estequiometria da reação, para se produzir 1000 kg de NaHCO_3 pelo método soda, será necessário adquirir 476,2 kg de NaOH e 523,8 kg de CO_2 (Cunha et al., 2009). Comumente, reatores de coluna de bolhas são usados para produzir bicarbonato de sódio com alta pureza (Maharloo et al, 2017).

O processo é representado basicamente pela reação 1:



O método carbonato utiliza o dióxido de carbono (CO_2) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3) como reagentes. A reação química principal é dada pela reação 2:



A taxa de impurezas da matéria-prima carbonato de sódio é maior quando comparado à soda cáustica (NaOH) e, portanto, os cristais de bicarbonato de sódio provenientes desse processo apresentam qualidade inferior, demandando maiores operações para purificação do produto (Cunha *et al.*, 2009).

De acordo com o exposto anteriormente, este trabalho contribuiu com o estudo do aproveitamento do CO₂ residual de uma usina sucroalcooleira a partir dos métodos soda e carbonato.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a produção de bicarbonato de sódio a partir do CO₂ residual das dornas de fermentação de uma usina sucroalcooleira. Os objetivos específicos compreenderam:

- Realizar um levantamento bibliográfico sobre os processos de produção de bicarbonato de sódio.
- Avaliar os métodos soda e carbonato para a produção de bicarbonato de sódio.
- Coletar dados referentes a custos de obtenção de recursos, capacidade de produção no país, mercado consumidor do bicarbonato.
- Cálculos do balanço de massa, avaliação e análise da eficiência desses dois métodos, considerando os recursos necessários e suas disponibilidades.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A captura e armazenamento de carbono associado a biomassa (BECCS) é uma ação importante para a mitigação da mudança climática no futuro (Kemper, 2015). A captura de CO₂ da fermentação do etanol é considerada uma oportunidade importante para a implantação do BECCS (Tagomori *et al.*, 2018). No entanto, tanto o caráter sazonal da produção de etanol quanto as destilarias de pequena escala dispersas impõem desafios à implantação de uma rede viável de transporte de CO₂. Nesse contexto, conceitos alternativos, como a integração de novas fontes de emissão, devem ser considerados para lidar com essas limitações.

A utilização de dióxido de carbono de captura de carbono e utilização (CCU), tem atraído o interesse e a atenção nos dias de hoje (Markewitz *et al.*, 2012). O CCU não exige que se tenha locais de armazenamento para o CO₂, ao contrário do CCS (*carbon capture and storage*). Logo, o CCU poderia ser uma maneira simples e econômica pensando na redução de gases de efeito estufa, porque os custos de captura poderiam ser compensados pelos produtos. O CO₂ pode ser transformado em materiais valiosos por meio da reação química com um agente redutor (Se Park *et al.*, 2014). O CO₂ pode ser capturado e convertido em NaHCO₃ através da reação com o NaOH aquoso, ou convertido em material utilizável, como materiais de construção, no caso através de mineralização, por minerais adequados (Geerlings e Zevenhoven, 2013).

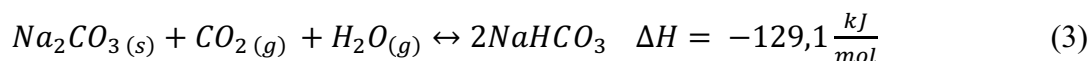
Os dois métodos de produção de bicarbonato de sódio que foram estudados são o método “soda” que utiliza o NaOH como reagente (mais o CO₂) e o método “carbonato”, que, pelo próprio nome, utiliza o sal carbonato de sódio (Na₂CO₃), além da água. Neste último método há uma produção de 2 mols do bicarbonato (Cunha *et al.*, 2009).

No processo contínuo de produção de bicarbonato de sódio (Gubulin; BR Pat. PI 1100894-6 A2, 2014), a solução de NaOH a 50% em peso inicialmente vai a Na₂CO₃ em quatro imensas torres de carbonatação e na sequência a quatro reatores continuamente agitados para a produção de cristais de NaHCO₃ que são separados da água mãe por um processo de centrifugação. Na sequência, os cristais são secos, separados por tamanho e embalados. É um processo complexo de alto custo fixo e operacional (Gubulin; BR Pat. PI 1100894-6 A2, 2014). Em um outro processo, utilizado por um produtor nacional, têm-se um único reator continuamente agitado para a produção de cristais de NaHCO₃ que são separados da água mãe por um processo de centrifugação. Na sequência os cristais são secos, separados por tamanho e embalados (Gubulin; BR Pat. PI 1100894-6 A2, 2014).

No processo de produção mais simples para obter bicarbonato de sódio, um enorme tanque recebe os reagentes: solução de NaOH a 50% e água, e agita continuamente até uma diluição da soda a cerca de 10% que é o valor mais apropriado para o início do borbulhamento de CO₂ pela base. O custo fixo de um agitador para um tanque com grande volume é considerável e a potência motora é também alta. Um soprador de CO₂ atuando na base de um sistema com elevada carga hidráulica para as condições da vazão solicitada, nem existe no mercado nacional e o custo de operação em termos de potência motora é alto. Terminada a fase de cristalização, a suspensão vai para uma centrífuga onde os cristais são separados da água mãe. Da centrífuga, o material úmido segue para secagem,

classificação e estocagem. Uma centrífuga com as características necessárias chega a custar 1/3 do valor da planta (Gubulin; BR Pat. PI 1100894-6 A2, 2014).

Bonaventura *et al.* (2017) estudaram a produção de bicarbonato de sódio combinando captura de CO₂ utilizando como matéria-prima a trona, um mineral composto de carbonato de bicarbonato de sódio hidratado (Na₃HCO₃CO₃·2H₂O). A captura do CO₂ é feita em baixas temperaturas através da seguinte reação (3):



O processo de produção de bicarbonato de sódio a partir da trona é usual nos Estados Unidos, por causa da grande quantidade de depósitos que fornecem esse mineral evaporito. Nesse processo, a trona é triturada e depois alimentada em um vaso tubular oco vertical com um fundo perfurado que separa uma câmara de fluidização superior de uma câmara de *plenum* inferior. A câmara de *plenum* tem como função igualar a pressão obtendo uma uniformidade no seu interior. Para a trona triturada ser fluidizada, tornando o meio mais dinâmico, uma corrente de gás é levada para a câmara de pressão por meio do fundo perfurado. Parte do que está no interior permanece lá, em suspensão, enquanto os gases de decomposição, como H₂O e CO₂, são redirecionados para o reator de sequestro de gás carbônico para iniciar a produção de bicarbonato. O reator fluidizado serve como um calcinador para a trona esmagada assim como separa partículas finas da trona triturada da porção grosseira da carga restante em suspensão fluida no reator. Portanto, partículas finas de trona trituradas ficam impregnadas no gás efluente e saem da região fluidizada antes de se tornarem calcinadas. Para a conversão de trona bruta em bicarbonato de sódio é necessária uma energia térmica que é fornecida quando se aquece o gás de fluidização ou quando se posiciona meios de aquecimento no interior ou ao redor da base do reator, com o intuito de atingir uma temperatura de 125-225°C (Sproul; US.Pat. 3869538 A, 1973).

A separação dos cristais de Na₂CO₃ ocorre por meio da centrifugação da solução intermediária do sal. Esses cristais são dissolvidos em uma outra solução de carbonato de sódio que está em um solvente rotativo, com o propósito de obter uma solução saturada. Depois disso, ocorre a filtração da solução saturada para remover substâncias não solúveis

e assim ela é bombeada por meio de um tanque para o topo de uma torre de carbonatação cuja função é a captura de CO_2 e ser o reator de produção de NaHCO_3 .

O gás CO_2 , já purificado, é inserido na base dessa torre e se mantém sob pressão. Conforme essa solução saturada se desloca na torre ela vai sendo resfriada e também reage com o CO_2 formando cristais de NaHCO_3 . Os cristais de bicarbonato são coletados na base da torre e são levados para outra centrífuga, em que o excesso de solução é filtrado. A lavagem em uma solução de bicarbonato é o processo seguinte, gerando uma substância em formato compactado como um “bolo” concluído para ir a secagem. O produto filtrado é retirado da centrífuga e é reciclado no dissolvedor rotativo pois ele é usado para continuar saturando mais cristais de carbonato de sódio. O “bolo” de filtração lavado é seco em um transportador contínuo ou então em um secador de tubo vertical (Bonaventura *et al.*, 2017).

4. METODOLOGIA

Para o estudo do processo de produção de bicarbonato de sódio foram feitas pesquisas bibliográficas para a familiarização com o tema. As buscas na literatura foram focadas em achar os dados necessários para conceber o processo de produção relevante para o cálculo do balanço de massa. Esses dados foram tanto econômicos, quanto de ação e de composição. A partir de então, foi possível definir o fluxograma do processo de produção, levando em conta características importantes como a viabilidade e relevância para um projeto de produção piloto. Por fim, os cálculos do balanço de massa foram feitos para o processo de produção de bicarbonato a partir dos métodos soda e carbonato.

As etapas do processo metodológico simplificadas foram as seguintes:

- Estudo e pesquisas a respeito do fluxograma de produção do bicarbonato de sódio mais comum nas indústrias.
- Escolha dos dados mais relevantes e organização deles.
- Definição do processo mais viável e que foi a base para os cálculos de projeto.
- Realização do balanço de massa em Excel.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Cálculo da produção de bicarbonato de sódio por batelada pelo “método soda”

A figura 1 mostra o fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir da soda.

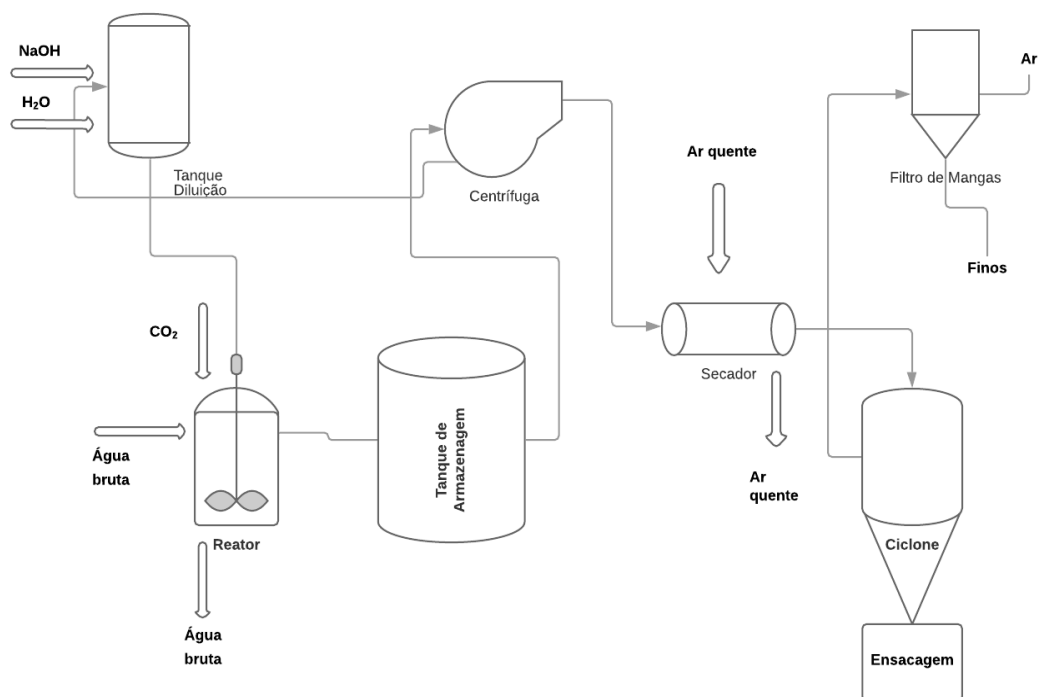


Figura 1: Fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir da soda.

O balanço de massa na planta de produção de bicarbonato de sódio foi feito para que o dimensionamento do reator pudesse ser realizado. Inicialmente foi usada a equação geral do balanço de massa.

$$Entra = Sai + Re age + Acumula \quad (4)$$

Como o processo projetado é descontínuo, o termo entra e sai são ambos iguais a zero. Então o termo reage fica:

$$Re age = -(r_A) \cdot V \quad (5)$$

E o termo acumula:

$$Acumula = \frac{dN_A}{dt} = \frac{d}{dt}[N_{A0}(1 - X_A)] = -N_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (6)$$

Substituindo esses termos na equação (4) tem-se:

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt} \quad (7)$$

Colocando a equação (7) em forma de integral:

$$\int_0^t dt = \int_0^{X_A} C_{A0} \frac{dX_A}{-r_A} \quad (8)$$

E substituindo o termo $-r_A$ por:

$$-r_A = k \cdot C_A \quad (9)$$

E sendo C_A :

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (10)$$

Substituindo as equações (9) e (10) na equação (8), tem-se:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-k \cdot C_{A0}(1 - X_A)} \quad (11)$$

E resolvendo a integral, tem-se:

$$t = -\frac{\ln(1 - X_A)}{k} \quad (12)$$

O valor da constante “k” foi retirado da literatura e possui valor de $k = 2,06 \text{ h}$ (Relatório Técnico, 2009).

Para uma conversão desejada de 99,9%, o tempo de batelada calculado seria de $t=3,35 \text{ h}$. Ou seja, haveria a possibilidade de realizar aproximadamente 7 bateladas por

dia. Considerando que a planta trabalhe 24 h por dia e durante os 6 meses de safra, tem-se em uma safra 4.320 horas disponíveis para a produção. Como se deseja produzir 10.000 toneladas por safra, têm-se uma produção de 55,6 toneladas por dia ou aproximadamente 8 toneladas de bicarbonato por batelada.

As massas moleculares dos reagentes e produto são:

- MM NaOH = 40g/mol
- MM NaHCO₃ = 84 g/mol
- MM Na₂CO₃ = 106 g/mol
- MM CO₂ = 44 g/mol

As densidades (Perry, 1997):

- Solução NaOH 50% = 1,534 g/cm³
- Solução NaOH 10% = 1,107 g/cm³
- CO₂, CNTP = 1,806 kg/m³

Prosseguindo com os cálculos, a reação desejada para a planta de produção de bicarbonato é:



Sendo a reação realizada em quantidades estequiométricas e usando os valores de massa moleculares citados anteriormente necessita-se de 3.809,52 kg de soda por batelada.

Como a solução inicial é NaOH 50% tem-se também 3.809,52 kg de água adicionados juntamente com a soda.

Para a reação de produção de bicarbonato a partir da soda, a concentração de soda usada na reação foi de 10% em massa, e como são adicionados juntamente com a soda 3.809,52 kg de água deve-se adicionar 30.476,19 kg de água ao processo para conseguir a concentração desejada de NaOH 10%.

O volume da solução de soda 50% necessários por batelada foi calculado pela equação a seguir e usando dados de densidade citados anteriormente:

$$V_{NaOH,50\%} = \frac{m_{NaOH}}{\rho_{50\%}} = \frac{3.809,52 \cdot 10^3 g}{1,534 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{10^6 cm^3}{m^3}} \quad (13)$$

$$\therefore V_{NaOH,50\%} = 2,482 m^3$$

E a massa total de soda e água no início do processo calculada foi de:

$$m_{total} = m_{NaOH} + m_{H_2O,10\%} = 3.809,52 + 34.285,71 \quad (14)$$

$$\therefore m_{total} = 38.095,23 kg$$

O volume de soda a 10% foi calculado pela equação (15):

$$V_{NaOH,10\%} = \frac{m_{Total}}{\rho_{10\%}} = \frac{38.095,23 \cdot 10^3 g}{1,107 \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{10^6 cm^3}{m^3}} = 34,412 m^3 \quad (15)$$

O volume de CO₂ requerido por batelada, considerando uma batelada com 3.809,52 kg de NaOH e nas condições de CNTP:

$$V_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} = \frac{4.190,45 kg}{1,806 \frac{kg}{m^3}} \quad (16)$$

$$\therefore V_{CO_2} = 2.319,92 m^3$$

Considerando um tempo de reação de 3,4 h e que um metro cúbico de gás carbônico tem 1,806 kg, é necessária uma vazão de Vazão CO₂ = 682,33 m³ por hora. Considerando a solubilidade do gás, o valor da vazão utilizado seria de 3.027,0m³/h.

A massa final do processo de reação, considerando só o CO₂ que reagiu, foi calculada pela equação (17):

$$m_{total} = m_{NaOH} + m_{H_2O,10\%} + m_{CO_2} = 3.809,52 + 34.285,71 + 4.190,45 \quad (17)$$

$$\therefore m_{total} = 42.285,68 kg$$

Resultando em 42285,68 Kg de massa total do processo reativo. Como no processo é necessário retirar a umidade do bicarbonato, e que na operação de separação

água/bicarbonato não é 100% eficiente, fez-se necessário reciclar a água mãe do processo. Considerando que o bicarbonato sai com 20% de umidade dessa operação, e que a água mãe sai saturada de bicarbonato, dados que a saturação da água com bicarbonato a 30°C é de 11 g/L, e que a água mãe tem 32.285,71 kg H₂O, tem-se 3.551,43 kg de bicarbonato na água mãe, quantidade considerável em um processo que produz 8.000 kg.

A umidade do bicarbonato comercial é de 5%, o que se faz necessário realizar outra operação de separação bicarbonato/água. Realizando essa operação de secagem, retira-se 15 % de umidade do bicarbonato que corresponde a 1578 kg de água.

Como o processo é fechado, com reciclo e torre de recuperação de água após o secador, tem-se a necessidade de se adicionar a cada batelada a quantidade de água que sai junto com o bicarbonato na forma de umidade, que corresponde a 421,05 kg.

Os resultados dos cálculos estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 Resultados dos cálculos do balanço de massa para o método soda.

Variáveis	Resultados
Tempo de batelada	3,35h
Nº de bateladas/dia	7
Produção de bicarbonato/batelada	8.000 kg
Massa NaOH	3.809,52 kg
Massa H ₂ O	30.476,19 kg
Volume NaOH 50%	2,482 m ³
Volume NaOH 10%	34,412 m ³
Volume CO ₂	2319,92 m ³
Vazão CO ₂	682,33 m ³ /h
Massa total no final	42.285,7 kg

5.2. Cálculo da produção de bicarbonato de sódio por batelada pelo “método carbonato”

A figura 2 mostra o fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir do carbonato.

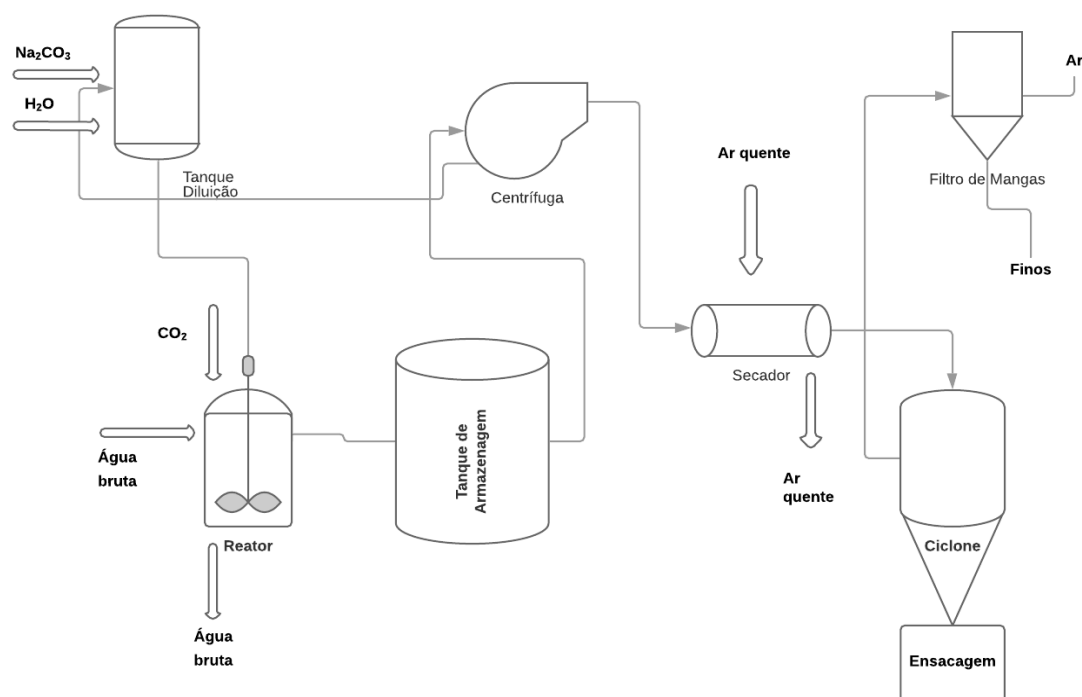


Figura 2: Fluxograma esquemático do processo de produção de bicarbonato em batelada a partir do carbonato.

Considerou-se uma conversão desejada de 99,9%, tempo de batelada igual a 3,35 h e, aproximadamente, 7 bateladas por dia. Considerando que a planta trabalhe 24 h por dia e durante os 6 meses de safra, tem-se em uma safra 4.320 horas disponíveis para a produção. Como se deseja produzir 10.000 toneladas por safra, têm-se uma produção de 55,6 toneladas por dia ou aproximadamente 8 toneladas de bicarbonato por batelada.

As massas moleculares dos reagentes e produto são:

- MM H_2O = 18,01 g/mol
- MM NaHCO_3 = 84 g/mol
- MM Na_2CO_3 = 106 g/mol
- MM CO_2 = 44 g/mol

As densidades (Perry, 1997):

- Solução Na_2CO_3 30% = $1,3274 \text{ g/cm}^3$
- CO_2 , CNTP = $1,806 \text{ kg/m}^3$
- H_2O líquido = 1 g/cm^3

A reação desejada de produção de bicarbonato com carbonato:



Sendo a reação realizada em quantidades estequiométricas e usando os valores de massa moleculares citados anteriormente necessita-se de 5047,6 kg de carbonato, 2095,2kg de gás dióxido de carbono e 857,6kg de água por batelada.

Para a reação de produção de bicarbonato a partir do carbonato, a concentração de Na_2CO_3 utilizada na conta da reação foi de 30% em massa (LEE et al., 2019).

O volume da solução de carbonato 30% necessários por batelada foi calculado pela equação a seguir e usando dados de densidade citados anteriormente:

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3, 30\%} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\rho_{30\%}} = \frac{5047,6 \cdot 10^3 \text{ g}}{1,3274 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3}} \quad (18)$$

$$\therefore V_{\text{Na}_2\text{CO}_3, 30\%} = 3,802 \text{ m}^3$$

O volume de CO_2 requerido por batelada, considerando uma batelada com 5047,6 kg de Na_2CO_3 , e nas condições de CNTP:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} = \frac{2095,2 \text{ kg}}{1,806 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \quad (19)$$

$$\therefore V_{\text{CO}_2} = 1.160,13 \text{ m}^3$$

Considerando um tempo de reação de 3,4 h e que um metro cúbico de gás carbônico tem 1,806 kg, é necessária uma vazão de CO_2 igual a $341,21 \text{ m}^3$ por hora, como foi calculado. Considerando a solubilidade do gás, obtemos o valor da vazão igual a $1.496,07 \text{ m}^3/\text{h}$. A seguir o cálculo pela estequiometria:

$$\dot{V}_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{t} = \frac{1160,13m^3}{3,4h} = 341,21 m^3/h \quad (20)$$

Os resultados dos cálculos estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 Resultados dos cálculos do balanço de massa para o método carbonato.

Variáveis	Resultados
Tempo de batelada	3,35h
Nº de bateladas/dia	7
Produção de bicarbonato/batelada	8.000 kg
Massa Na ₂ CO ₃	5047,6 kg
Massa H ₂ O	857,6kg
Volume Na ₂ CO ₃ 30%	3,802 m ³
Volume CO ₂	1160,13 m ³
Vazão CO ₂	341,21 m ³ /h

Comparando os dados das duas tabelas pode-se perceber uma massa menor de água necessária para o “método carbonato”, além de uma vazão menor de CO₂. A massa de água menor necessária para o “método carbonato” é devido ao processo de dissolução da solução de carbonato de sódio, diferentemente do que acontece no processo que utiliza a soda, em que deve ocorrer diluição da solução. Considerando os custos das matérias-primas, que variam no mercado, as quantidades estequiométricas necessárias, e a pureza dos grãos de bicarbonato, que vai depender da escolha de reatores que produzam a alta pureza, seria mais viável a utilização do “método soda” em comparação com o “método carbonato” e vice-versa.

6. CONCLUSÃO

A utilização e captura de CO₂ de usinas para a fabricação de bicarbonato de sódio, bem como a produção do mesmo foram estudados. A literatura mostrou que existem diversos métodos de produção. Por meio dela foram coletados os dados necessários para que fosse definido o melhor fluxograma para o processo e, da mesma forma, eram necessários os dados de ação e composição, como os componentes das correntes,

propriedades físicas e químicas, entre outros. O “método soda” e o “método carbonato” foram os escolhidos para a definição do fluxograma de processo e para os cálculos do balanço de massa pois além de serem métodos viáveis, possuem o mesmo tipo de planta processo, o qual é simples e podendo ser utilizado tanto a soda cáustica quanto a barrilha para a produção de bicarbonato de sódio, considerando os aspectos econômicos (preço das matérias-primas), quantitativos (estequiometria) e qualitativos (pureza), limitando os riscos de produção caso de uma dessas matérias-primas ficar escassa ou com um preço muito alto. Os resultados obtidos mostram valores condizentes para uma planta de projeto piloto, comparado a estudos experimentais encontrados na literatura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, D. (2008) Sequestro e Armazenamento de CO₂ – Aplicação da tecnologia em Portugal. Tese de Mestrado em engenharia do ambiente. Universidade de Aveiro, Aveiro, 64 pp.

BONAVENTURA, D. et al. Carbon capture and utilization for sodium bicarbonate production assisted by solar thermal power. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 860-874, 2017.

BONIFÁCIO, W.P. Simulação e otimização de colunas de destilação reativa. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Dissertação (Mestrado).

CHRISTOS, K. N.; KONSTANTINOS A. M.; KOSTAS S. T. Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass in the Bioethanol Production Process, *ChemSusChem*, v.6, p.110 – 122. 2013.

CUNHA, L.C.; POIANI, L. M.; GUBULIN, J. C., 2009. “Análise das viabilidades técnica e econômica para produção de bicarbonato de sódio a partir de dióxido de carbono residual de processos fermentativos.” VI congresso de meio ambiente da AUGM. Universidade Federal de São Carlos–SP. Disponível em: <http://www.ambienteaugm.ufscar.br/uploads/A2-014.pdf> . Acesso em: NOVEMBRO 2018.

FIGUEROA, J.E.J. Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Dissertação (Mestrado).

GEERLINGS, Hans; ZEVENHOVEN, Ron. CO₂ mineralization—bridge between storage and utilization of CO₂. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, v. 4, p. 103-117, 2013.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th International Ed. 1997. New York: McGraw-Hill.

GOHARRIZI, Ataallah Soltani; ABOLPOUR, Bahador. Estimation of sodium bicarbonate crystal size distributions in a steady-state bubble column reactor. *Research on Chemical Intermediates*, v. 38, n. 7, p. 1389-1401, 2012.)

GUBULIN, J. C. Unidade de Fabricação de Bicarbonato de Sódio e Respectivo Processo de Fabricação. BR Pat. PI 1100894-6 A2, 11 mar. 2014. 2p. Disponível em: <https://www.escavador.com/patentes/248455/unidade-de-fabricacao-de-bicarbonato-de-sodio-e-respectivo-processo-de?page=2> , acessado: 01/19

HUIJGEN, W.J.J. and COMANS, R.N.J. (February 2003). "Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature Review," Report ECN C-03-016, Energy Research Centre of the Netherlands. Retrieved 2006-10-14.

KEMPER, Jasmin. Biomass and carbon dioxide capture and storage: A review *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 40, p. 401-430, 2015.

LACKNER, Klaus S. (2002). "Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon". *Annual Review of Energy and the Environment*. 27 (1): 193–232. doi:10.1146/annurev.energy.27.122001.083433.

LEE, Ji Hyun et al. Technoeconomic and Environmental Evaluation of Sodium Bicarbonate Production Using CO₂ from Flue Gas of a Coal-Fired Power Plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 34, p. 15533-15541, 2019.

MAHARLOO D. Ghanbari, Ali DARVISHI, Razieh DAVAND, Majid SAIDI, Mohammad Reza RAHIMPOUR. Process intensification and environmental consideration of sodium bicarbonate production in an industrial soda ash bubble column reactor by CO₂ recycling, *Journal of CO₂ Utilization*, Volume 20, 2017, Pages 318327)

MARKEWITZ, Peter et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy & environmental science*, v. 5, n. 6, p. 7281-7305, 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA).

Disponível

em:

http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivosproducao/copy22_of_07_prodsucroalcooleiraBR.pdf. Acesso em 23/04/2018.

POIANI; LEMOS & LEONINO. 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2005.

Relatório Viabilidade Econômica e Técnica da Produção de Bicarbonato de Sódio - Projeto do Processo, UFSCar, 2009

SE Park, Chang JS, Lee KW. Carbon dioxide utilization for global sustainability: Proceedings of the 7th international conference on carbon dioxide utilization. Elsevier; 2014.

SPROUL, Jared Sanford; RAU, Eric. Process for producing sodium carbonate from trona. U.S. Patent n. 3,869,538, 4 mar. 1975.

TAGOMORI, I.S., CARVALHO, F.M., DA SILVA, F.T.F., MERSCHMANN, P.R., ROCHEDO, P.R.R., SZKLO, A., SCHAEFFER, R., 2018. “Designing an optimum carbon capture and transportation network by integrating ethanol distilleries with fossilfuel processing plants in Brazil”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, volume 68, pp. 112–127

TU, Zemin et al. Potential of using sodium bicarbonate as external carbon source to cultivate microalga in non-sterile condition. *Bioresource technology*, v. 266, p. 109-115, 2018.

VEIGA, 2000. Estudo da cristalização do bicarbonato de amônio em sistema gás líquidosólido. Tese de doutorado da Universidade Federal de São Carlos, Brasil.